

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-132557

(43)Date of publication of application : 28.05.1996

(51)Int.Cl.

B32B 15/06  
B32B 15/08  
B32B 25/14  
H01M 2/08  
H01M 2/12  
// C08L 23/16

(21)Application number : 06-211904

(71)Applicant : KUREHA ELASTOMER KK

(22)Date of filing : 12.08.1994

(72)Inventor : TANI SHINICHI

### (54) MANUFACTURE OF EPDM-LAMINATED STEEL SHEET

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a laminated steel sheet having strong adhesion to a nickel-plated steel sheet, excellent in resistances to alkalis and heat, and suitable as a sealing body for a nickel-cadmium secondary battery, a nickel-hydrogen secondary battery and the like.

**CONSTITUTION:** In a method of manufacturing an EPDM-laminated steel sheet having a rubber layer comprising an EPDM composition on one face of a nickel-plated steel sheet, an organic peroxide is used as a crosslinking agent for the EPDM composition. Maleic anhydride-polybutadiene adduct is blended with an EPDM at a ratio of 2 to 15 pts.wt. of the former to 100 pts.wt. of the EPDM to be kneaded together. With a rubber composition thus obtained, a rubber sheet is formed and superposed on the one face of the nickel-plated steel sheet to be pressed and vulcanized.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.01.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2898550

[Date of registration]

12.03.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**BEST AVAILABLE COPY**



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-132557

(43)公開日 平成8年(1996)5月28日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B	15/06	Z		
	15/08	K		
	25/14			
H 0 1 M	2/08	E		
	2/12	1 0 1		

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-211904

(22)出願日 平成6年(1994)8月12日

(71)出願人 591005006

クレハエラストマー株式会社

大阪府大阪市中央区安土町1丁目7番20号

(72)発明者 谷 伸一

三重県津市観音寺町122

(74)代理人 弁理士 吉田 了司

(54)【発明の名称】 EPDMラミネート鋼板の製造法

(57)【要約】

【目的】 ニッケルめっき鋼板との接着力が強く、かつ耐アルカリ性および耐熱性に優れ、ニッケル・カドミウム二次電池やニッケル・水素二次電池等の封口体として好適なラミネート鋼板が得られる。

【構成】 ニッケルめっき鋼板の片面にEPDM組成物からなるゴム層を備えたEPDMラミネート鋼板を製造する方法において、上記EPDM組成物の架橋剤として有機過酸化物架橋剤を使用すると共に、無水マレイン酸付加ポリブタジエンをEPDM100重量部に対して2～15重量部配合して混練し、得られたゴム組成物でゴムシートを成形し、このゴムシートを上記ニッケルめっき鋼板の片面に重ねてプレス加硫する。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニッケルめっき鋼板の片面にEPDM組成物からなるゴム層を備えたEPDMラミネート鋼板を製造する方法において、上記EPDM組成物の架橋剤として有機過酸化物架橋剤を使用すると共に、無水マレイン酸付加ポリブタジエンをEPDM100重量部に対して2～15重量部配合して混練し、得られたゴム組成物でゴムシートを成形し、このゴムシートを上記ニッケルめっき鋼板の片面に重ねてプレス加硫することを特徴とするEPDMラミネート鋼板の製造法。

【請求項2】 EPDMラミネート鋼板がアルカリ二次電池の封口体用である請求項1に記載のEPDMラミネート鋼板の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、ニッケル・カドミウム二次電池やニッケル・水素二次電池等に使用される防爆弁の弁体（封口体）として好適なEPDMラミネート鋼板の製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ニッケル・カドミウム二次電池やニッケル・水素二次電池等に使用される防爆弁には、冷間圧延鋼板にニッケルめっきを施して耐アルカリ性を付与し、このニッケルめっき鋼板にEPDMを積層したラミネート板が使用されているが、上記のニッケルめっき鋼板にEPDMからなるゴムシートを接着する手段として、EPDM組成物でゴムシートを成形し、ニッケルめっき鋼板の片面に一液型もしくは二液型のゴム・金属加硫接着剤を塗布し、この塗布面上に上記のEPDMゴムシートを重ねて加熱し、上記ゴムシートの加硫と接着を同時に行う加硫接着、並びに上記ゴムシートを加硫した後、この加硫ゴムシートを接着剤、例えばホットメルト接着剤、ウレタン系接着剤または粘着テープ等で接着する接着剤接着が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の加硫接着したもの、従来のゴム・金属加硫接着剤が前記の電池に使用されているアルカリ電解液に対して耐性がないため、アルカリ電解液が漏洩した場合にニッケルめっき鋼板からゴムシートが剥離する危険があり、またゴム・金属加硫接着剤の保管、濃度、塗布量、乾燥条件等の管理が煩雑である等の問題があった。また、ウレタン系接着剤や粘着テープにも同様の問題があった。一方、ホットメルト系接着剤には、耐アルカリ性の良好なものもあるが、耐アルカリ性が良好なものは、耐熱性に乏しく、100℃前後で融けて接着力が失われるという問題があった。

【0004】この発明は、ニッケルめっき鋼板との接着力が強く、かつ耐アルカリ性および耐熱性に優れ、上記のニッケル・カドミウム二次電池やニッケル・水素二次

電池等に使用される防爆弁の弁体、すなわち封口体として好適なラミネート鋼板の製造法を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、ニッケルめっき鋼板の片面にEPDM組成物からなるゴム層を備えたEPDMラミネート鋼板を製造する方法において、上記EPDM組成物の架橋剤として有機過酸化物架橋剤を使用すると共に、無水マレイン酸付加ポリブタジエンをEPDM100重量部に対して2～15重量部配合して混練し、得られたゴム組成物でゴムシートを成形し、このゴムシートを上記ニッケルめっき鋼板の片面に重ねてプレス加硫することによって解決される。

【0006】この発明のEPDM組成物には、常法にしたがって亜鉛華、老化防止剤、カーボンブラック等の各種の添加剤がそれぞれ適量配合されるが、この発明は、架橋剤として有機過酸化物架橋剤を使用し、特に無水マレイン酸付加ポリブタジエンを配合することにより、従来のようにゴムシートの接合面に加硫接着剤を塗布することなく、加硫接着する点に特徴がある。

【0007】上記無水マレイン酸付加ポリブタジエンの配合量は、EPDM100重量部に対して2～15重量部であり、この配合量が2重量部未満の場合は、接着力が不足して剥離し易くなり、反対に15重量部を超えた場合は、耐熱老化性が低下する。なお、上記の無水マレイン酸付加ポリブタジエンにおける無水マレイン酸の付加量は、5重量%以上、特に10重量%以上が好ましい。また、ポリブタジエンの1, 2ビニル含有量は、50%以上、特に60%以上が好ましい。また、有機過酸化物架橋剤の好ましい配合量は、EPDM100重量部に対して2～6重量部である。

## 【0008】

【作用】EPDM組成物に無水マレイン酸付加ポリブタジエンを配合することにより、この無水マレイン酸付加ポリブタジエンが加硫接着剤として作用し、プレス加硫を行って加圧しながら加熱することにより、EPDM組成物からなるゴムシートがニッケルめっき鋼板のめっき面に強力に接着される。ただし、鋼板にニッケルめっきが施されていない場合は、接着されない。また、上記のとおり、無水マレイン酸付加ポリブタジエンの配合量が少ないと、所望の接着力が得られず、多過ぎると、耐熱老化性が低下する。

【0009】そして、得られたラミネート鋼板は、ニッケルめっき鋼板が良好な耐アルカリ性および耐酸化性を有し、上記の加硫接着剤が耐アルカリ性および耐熱性に優れるため、ニッケルめっき鋼板として厚み0.2～0.3mmのものを、またEPDMのゴムシートを厚み0.2～0.7mmに成形し、上記ラミネート鋼板を厚み0.4～1.0mmに形成し、直径3～9mmの円板に打ち抜くことにより、該円板をアルカリ二次電池の封口体用

10

20

30

40

50

として好適に使用することができる。

【0010】

【実施例】

実施例

下記の表1に記載された配合のEPDM組成物によって

厚み0.5mmのゴムシートを成形した。また、厚み0.

3mmの冷間圧延鋼板(SPCC、JIS-G-314 \*

\*1)に電解ニッケルめっきを施し、厚み4 $\mu$ mのメッキ層を形成し、得られたニッケルめっき鋼板に上記のゴムシートを重ね、プレス加硫(面圧20kgf/cm<sup>2</sup>、温度170℃、時間25分)を行い、実施例のラミネート鋼板を製造した。

【0011】

表 1

EPDM(住友化学工業社製、商品名「エスブレン505A」)	100重量部
亜鉛華1号(堺化学工業社製)	10重量部
ステアリン酸(花王社製、商品名「ルナックS-20」)	1重量部
老化防止剤A	
(大内新興化学工業社製、商品名「ノクラックCD」)	0.5重量部
老化防止剤B	
(大内新興化学工業社製、商品名「ノクラックMB」)	2重量部
カーボンブラック	
(東海カーボン社製、商品名「シースト116(MAF)」)	50重量部
共架橋剤(日本化成社製、トリアリルイソシアヌレート)	1重量部
有機過酸化物架橋剤	
(化薬マウリー社製、商品名「バーカドックスBC/40MB」)	13重量部
無水マレイン酸付加ポリブタジエン	
(RICON RESINS, INC. 社製、商品名「RICOBOND 1756」)	5重量部

【0012】比較例1

上記実施例の組成において、無水マレイン酸付加ポリブタジエンを省略する以外は、実施例と同様にして比較例1のラミネート鋼板を製造した。

【0013】比較例2

上記実施例の組成において、無水マレイン酸付加ポリブタジエンの配合量を1重量部に減少する以外は、実施例と同様にして比較例2のラミネート鋼板を製造した。

【0014】比較例3

上記実施例の組成において、無水マレイン酸付加ポリブタジエンの配合量を20重量部に増大する以外は、実施例と同様にして比較例3のラミネート鋼板を製造した。

【0015】上記の実施例、比較例1~3のラミネート鋼板につき、状態値の引張強さ、伸び、100%引張応力、硬度を、また耐熱老化性(120℃×168時間ギ※

※ア一式老化)の引張強さ変化率、伸び変化率、100%引張応力変化率、硬度変化率を、また圧縮永久歪(25%圧縮×120℃×70時間圧縮)の歪み率を、また接着性として剥離強度をJIS-K-6301に準じて測定し、比較した。ただし、引張強さ、伸びの試験片は、ゴムシートをニッケルめっき鋼板に重ねる際に部分的に離型用フィルムを挟み、プレス加硫後にゴムシートから切り取って作成した。また、剥離強度の試験片は、幅25mm、長さ100mmのニッケルめっき鋼板に同じ大きさのゴムシートを重ね、長さ50mmの部分に上記同様に離型用フィルムを挟んでプレス加硫を行い、加硫後に引張試験機を使用し、180度方向に引張って測定した。その結果を下記の表2に示す。

【0016】

表 2

	実施例	比較例1	比較例2	比較例3
状態値				
引張強さ(MPa)	16.1	14.9	16.4	16.8
伸び(%)	140	120	160	140
100%引張応力(MPa)	8.4	10.7	7.2	10.6
硬度(JIS A)	73	76	72	82
耐熱老化性				
引張強さ変化率(%)	+7	+4	+16	+7
伸び変化率(%)	-7	-8	-6	-14
100%引張応力変化率(%)	+27	+17	+30	+33
硬度変化(-)	+5	+4	+5	+5
圧縮永久歪				

5	15	11	11	6
歪率(%)				42
接着性				
剥離強度(kgf/25mm)	2.69	0.46	0.29	1.66
剥離状況	ゴム破断	界面剥離	界面剥離	ゴム破断

【0017】上記の表2から明らかなように、比較例1は無水マレイン酸付加ポリブタジエンを省略したので、また比較例2は無水マレイン酸付加ポリブタジエンの配合量が少ないので、いずれも接着力がほとんど発生しなかった。なお、比較例1において、従来の2液型ゴム・金属加硫接着剤(ロードファーイースト社製、プライマーの商品名「ケムロック205」、カバーコートの商品名「ケムロック236」)を塗布した比較例4は、剥離強度が3.58 kgf/25mmとなり、ゴム破断が発生した。また、比較例3は、無水マレイン酸付加ポリブタジエンの配合量が過大であるため、接着性は良好であったが、耐熱老化性で伸びの低下率が大きく、また圧縮永久歪が著しく低下し、EPDMの過酸化合物架橋の特長である耐熱性が失われる結果になった。

【0018】また、上記実施例のラミネート鋼板を直径9mmの円板に打抜いて10個の試験片を製作し、この10個の試験片を、瓶に入れた26%濃度の苛成ソーダ水溶液(温度40℃)に1週間浸漬し、毎日一定の時刻に上記の瓶を強く振とうして剥離を促し、その剥離個数を計数したところ、剥離したのは5日後で1個であった。これに対して従来の2液型ゴム・金属加硫接着剤を使用した上記の比較例4は、8時間後において2個が剥離し、1日後には全数の10個が剥離した。

\*【0019】

【発明の効果】以上に説明したように、この発明は、ニッケルめっき鋼板の片面にEPDM組成物からなるゴム層を備えたEPDMラミネート鋼板を製造する方法において、上記EPDM組成物の架橋剤として有機過酸化合物架橋剤を使用すると共に、無水マレイン酸付加ポリブタジエンをEPDM100重量部に対して2~15重量部配合して混練し、得られたゴム組成物でゴムシートを成形し、このゴムシートを上記ニッケルめっき鋼板の片面に重ねてプレス加硫することを特徴とするEPDMラミネート鋼板の製造法であるから、ニッケルめっき鋼板との接着力が強く、かつ耐アルカリ性および耐熱性に優れた接着が得られ、EPDMのもつ耐アルカリ性と有機過酸化合物架橋EPDMの耐熱性を損なうことのないEPDMラミネート鋼板が得られる。このEPDMラミネート鋼板は、ニッケル・カドミウム二次電池やニッケル・水素二次電池等の封口体として好適である。

【0020】請求項2に記載された発明は、請求項1に記載した発明において、EPDMラミネート鋼板の用途をアルカリ二次電池の封口体用に限定したものであるから、ニッケル・カドミウム二次電池やニッケル・水素二次電池等の使用される防爆弁の弁体の耐熱性および耐アルカリ性が改善され、耐久性が飛躍的に向上する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

// C08L 23/16

識別記号

LCB

庁内整理番号

FI

技術表示箇所